

10/517971
PCT/JPC3/07046

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.07.03

13 DEC 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 6月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-176485
[ST. 10/C]: [JP2002-176485]

出 願 人
Applicant(s): 三洋化成工業株式会社

REC'D 22 AUG 2003

WIPO PCT

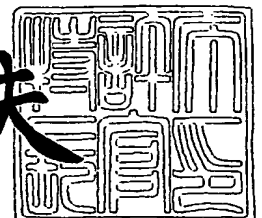
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5670

【提出日】 平成14年 6月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 畑中 勝行

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 笥 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂粒子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂粒子（A）を含有する水性分散体（I）に増粘剤（V）を添加して増粘した水性分散体（I I）に剪断力を加える工程と、該工程の後に減粘剤（E）を添加して水性分散体を減粘させる工程とを含むことを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 （I I）の粘度が、 $300 \sim 100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 減粘工程後の水性分散体の粘度が、 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 （V）が水溶性天然高分子又は水溶性半合成高分子である請求項1～3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】 （E）が α -グリカナーゼ及び／又は β -グリカナーゼである請求項1～4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】 （A）が、ビニル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項1～5のいずれか記載の製造方法。

【請求項7】 （I）が水性媒体中で反応性基含有プレポリマー（ α ）と硬化剤（ β ）とを反応させてなる水性分散体である請求項1～6のいずれか記載の製造方法。

【請求項8】 （ α ）が、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応性基を有してなり、かつ（ β ）が活性水素含有化合物（ $\beta 1$ ）である請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 （ $\beta 1$ ）がケチミン化合物及び／又は水である請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか記載の製造方法により得られる樹脂粒子（B）。

【請求項11】 （B）の形状係数（ $SF-1$ ）が $110 \sim 180$ である請

求項10記載の樹脂粒子(B)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は樹脂粒子及びその製造方法に関する。更に詳しくは、塗料用及びコーティング剤用の添加剤、粉体塗料、化粧品用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナー、ホットメルト接着剤、並びにその他成形材料等に有用な樹脂粒子、並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、予め溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液を界面活性剤又は水溶性ポリマー等の分散(助)剤の存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去して製造される樹脂粒子が知られている(溶解樹脂懸濁法、特公昭61-28688号公報、特開昭63-25664号公報及び特開平9-34167号公報等)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、溶液樹脂懸濁法で得られる樹脂粒子の形状は一般に真球状となり、流動性が高くなりすぎたり、表面積が小さくなるという欠点がある。このため例えば、上記樹脂粒子を塗料用添加剤として用いた場合、塗料の動粘度が低くなり、塗装性が劣るという欠点がある。また、トナーとして用いた場合は、クリーニングブレードでのクリーニング性が不良になるという問題が生じる。

すなわち、本発明は、真球状ではなく(紡錘形状又は棒状であり)、表面積が大きい樹脂粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、樹脂粒子(A)を含有する水性分散体(I)に増粘剤(

V) を添加して増粘した水性分散体 (I I) に剪断力を加える工程と、該工程の後に減粘剤 (E) を添加して水性分散体を減粘させる工程とを含むことを特徴とする樹脂粒子の製造方法及び本製造方法により得られる樹脂粒子 (B) である。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法により得られる樹脂粒子 (B) の扁平度は、形状係数 (SF-1) により表さる。(B) の (SF-1) は110~800が好ましく、更に好ましくは110~500、より好ましくは120~500、更により好ましくは120~400、特に好ましくは120~300、更に特に好ましくは130~300、より特に好ましくは130~250、最も好ましくは130~200である。すなわち、(SF-1) の上限は800が好ましく、更に好ましくは500、更により好ましくは400、特に好ましくは300、より特に好ましくは250、最も好ましくは200であり、同様に下限は110が好ましく、より好ましくは120、更に特に好ましくは130である。以上の範囲にあると、樹脂粒子の用途によって以下のような有利な効果が得られる。

【0006】

すなわち、例えば、樹脂粒子を塗料用又はコーティング剤用添加剤として用いる場合、溶剤又は水性媒体に分散した場合に、著しいチクソトロピー性を示しやすいため、塗料及びコーティング剤等の流動性改良剤として特に有用である。また、塗膜形成時に樹脂粒子の長径方向に揃った配列をとるため、塗膜形成時のフクレ現象の抑制、艶、光沢の向上等の効果を発揮しやすい。

尚、塗料用又はコーティング剤用添加剤として用いる場合、(SF-1) は110~800が好ましく、更に好ましくは120~500、特に好ましくは130~300である。すなわち、この場合 (SF-1) の上限は800が好ましく、更に好ましくは500、特に好ましくは300であり、同様に下限は110が好ましく、更に好ましくは120、特に好ましくは130である。

【0007】

また、化粧品用添加剤 (口紅、ファウンデーション等)、スラッシュ成型用樹脂又はホットメルト接着剤として用いる場合、化粧品に配合した場合には、皮膚

へ塗布する際に滑らかな感触を与えやすい。スラッシュ成型用樹脂又はホットメルト接着剤として用いる場合、塗工時の粉流れ性及び粉切れ性が向上しやすい。

尚、化粧品用添加剤（口紅、ファウンデーション等）、スラッシュ成型用樹脂又はホットメルト接着剤として用いる場合、（SF-1）は110～500が好ましく、更に好ましくは120～300、特に好ましくは130～200である。すなわち、この場合（SF-1）の上限は500が好ましく、更に好ましくは300、特に好ましくは200であり、同様に下限は110が好ましく、更に好ましくは120、特に好ましくは130である。

【0008】

また、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナーとして用いる場合、クリーニングブレードでのクリーニング性が良好となりやすい。

尚、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナーとして用いる場合、（SF-1）は110～400が好ましく、更に好ましくは120～300、特に好ましくは130～250である。すなわち、この場合（SF-1）の上限は400が好ましく、更に好ましくは300、特に好ましくは250であり、同様に下限は110が好ましく、更に好ましくは120、特に好ましくは130である。

【0009】

本発明において、形状係数（SF-1）は、電子顕微鏡（例えば、日立製作所製FE-SEM（S-800）等が挙げられ、以下同様である。）を用い倍率500倍に拡大した樹脂粒子の像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して画像解析装置〔例えば、nexus NEW CUBE ver. 2.5（NEXUS社製）及びLuzex III（ニコレ社製）等が挙げられ、以下同様である。〕に導入し解析を行い、式（1）より算出し得られた値である。

【0010】

【数1】

$$(SF-1) = 100\pi (MXLNG)^2 / 4 (AREA) \quad (1)$$

〔式中、(MX L NG)は樹脂粒子の絶対最大長を示し、(A R E A)は樹脂粒子の投影面積を示す。〕

【0011】

樹脂粒子(A)は、樹脂(a)を含有してなる。

樹脂(a)としては、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよいが、例えばビニル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート及びこれらの混合物等が使用できる。これらのうち、均一微細球状の樹脂粒子が得られやすいという観点等から、ビニル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル及びこれらの混合物が好ましく、更に好ましくはビニル樹脂、ポリウレタン、ポリエステル及びこれらの混合物、特に好ましくビニル樹脂、ポリエステル及びこれらの混合物である。

【0012】

樹脂(a)のうち、好ましい樹脂、すなわち、ビニル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びポリエステルについて説明するが、他の樹脂についても同様に使用できる。

ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーである。

重合には、公知の重合触媒等が使用できる。

ビニルモノマーとしては、下記(1)～(10)等が使用できる。

(1) ビニル炭化水素:

(1-1) 脂肪族ビニル炭化水素: 炭素数2～12のアルケン(例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン及び炭素数3～24の α -オレフィン等); 炭素数4～12のアルカジエン(例えばブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン及び1,7-オクタジエン等)。

【0013】

(1-2) 脂環式ビニル炭化水素: 炭素数6～15のモノー又はジ-シクロアルケン(例えばシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン及びエチリデンシクロ

ヘプテン等)、炭素数5～12のモノー又はジ-シクロアルカジエン(例えば、(ジ)シクロペンタジエン等);及びテルペン(例えばピネン、リモネン及びインデン等)等。

【0014】

(1-3) 芳香族ビニル炭化水素: スチレン; スチレンのハイドロカルビル(炭素数1～24の、アルキル、シクロアルキル、アラルキル及び/又はアルケニル)置換体(例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン及びトリビニルベンゼン等);及びビニルナフタレン等。

【0015】

(2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩:

炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸(例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸イソクロトン酸及び桂皮酸等);炭素数3～30の不飽和ジカルボン酸(無水物)(例えば、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)シトラコン酸及びメサコン酸等);及び炭素数3～30の不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1～24)エステル(例えば、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノオクタデシルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル及びシトラコン酸モノエイコシルエステル等)等。

【0016】

カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩としては、例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩、アミン塩もしくは4級アンモニウム塩が挙げられる。アミン塩としては、アミン化合物であれば特に限定されないが、例えば、1級アミン塩(エチルアミン塩、ブチルアミン塩、オクチルアミン塩等)、2級アミン(ジエチルアミン塩、ジブチルアミン塩等)、3級アミン(トリエチルアミン塩、トリブチルアミン塩等)が挙げられる。4級アンモニウム塩としては、テト

ラエチルアンモニウム塩、トリエチルラウリルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリブチルラウリルアンモニウム塩等) が挙げられる。

【0017】

カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩の具体例としては、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、マレイン酸モノカリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸セシウム、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸カルシウム及びアクリル酸アルミニウム等が挙げられる。

【0018】

(3) スルホ基含有ビニルモノマー及びそれらの塩:

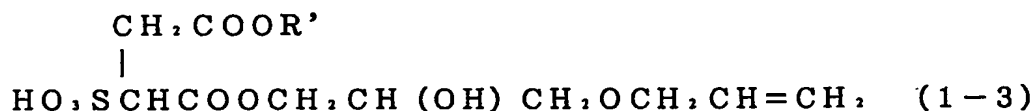
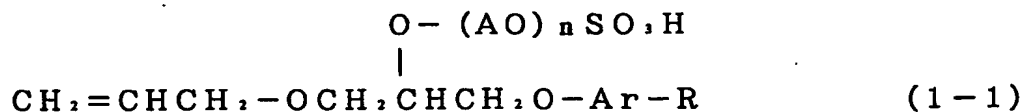
炭素数2～14のアルケンスルホン酸(例えばビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸及びメチルビニルスルホン酸等); スチレンスルホン酸及びこのアルキル(炭素数2～24)誘導体(例えば α -メチルスチレンスルホン酸等; 炭素数5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキルー(メタ)アクリレート(例えば、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシー-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸及び3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等); 炭素数5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸); アルキル(炭素数3～18)アリルスルホコハク酸(例えば、プロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸、2-エチルヘキシルーアリルスルホコハク酸); ポリ($n=2\sim30$)オキシアルキレン(オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン: 単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル[例えば、ポリ($n=5\sim15$)オキシエチレンモノメタクリレート硫酸エステル、ポリ($n=5\sim15$)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等]; ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル(例えば、一般式(1-1)又は(1-2)で表される硫酸エステル; 一般式(1-3

)で表されるスルホン酸;及びこれらの塩等が挙げられる。)

尚、塩としては、(2)カルボキシル基含有ビニルモノマー及びその塩で示した対イオン等が用いられる。

【0019】

【化1】



【0020】

(式中、Rは炭素数1～15のアルキル基、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基を示し、nが複数の場合同一でも異なってもよく、異なる場合はランダム、ブロック及び／又はこれらの混合である。Arはベンゼン環を示し、nは1～50の整数を示し、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。)

【0021】

(4)ホスホノ基含有ビニルモノマー及びその塩:

(メタ)アクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル(アルキル基の炭素数1～24)(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート及びフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等)、(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸(アルキル基の炭素数1～24)(例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等)。

【0022】

(5)ヒドロキシル基含有ビニルモノマー:

ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチ

ル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等。

【0023】

（6）含窒素ビニルモノマー：

（6-1）アミノ基含有ビニルモノマー：

アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アリルアミン、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩等。

【0024】

（6-2）アミド基含有ビニルモノマー：

（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等。

【0025】

（6-3）炭素数3～10のニトリル基含有ビニルモノマー：（メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノアクリレート等。

（6-4）4級アンモニウムカチオンからなる基を含有するビニルモノマー：
ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）ア

クリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニルモノマーの4級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの。例えば、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチルアリルアンモニウムクロライド等）。

（6-5）炭素数8～12のニトロ基含有ビニルモノマー：ニトロスチレン等。

【0026】

（7）炭素数6～18のエポキシ基含有ビニルモノマー：

ゲルシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

（8）炭素数2～16のハロゲン含有ビニルモノマー：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロプレン等。

【0027】

（9）ビニルエステル、ビニル（チオ）エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン：

（9-1）炭素数4～16のビニルエステル、
例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル α -エトキシアクリレート、炭素数1～50のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート〔メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート等〕、ジアルキルフマレート（2個のアルキル基は、炭素数2～8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基であ

る)、ジアルキルマレエート(2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン類[ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等]等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー[ポリエチレングリコール(分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500)モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物(メタ)アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30モル付加物(メタ)アクリレート等]、ポリ(メタ)アクリレート類[多価アルコール類のポリ(メタ)アクリレート:エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等]等。

【0028】

(9-2) 炭素数3~16のビニル(チオ)エーテル、
例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、
ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、
ビニル2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、
3,4-ジヒドロ1,2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、
ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン。

【0029】

(9-3) 炭素数4~12のビニルケトン(例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケトン等)；

炭素数2~16のビニルスルホン(例えばジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン及びジビニルスルホキシサイド等)等。

【0030】

(10) その他のビニルモノマー：

イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、*m*-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート等。

これらのビニルモノマーのうち、ビニル炭化水素、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、ヒドロキシル基含有ビニルモノマー、含窒素ビニルモノマーが好ましく、更に好ましくは、ビニル炭化水素、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、特に好ましくは芳香族ビニル系炭化水素、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基含有ビニルモノマー及びそれらの塩である。

【0031】

ビニル樹脂のうち、ビニルモノマーを共重合したポリマー（ビニルモノマーの共重合体）としては、上記(1)～(10)の任意のモノマー同士を、2元又はそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが用いられ、例えばスチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー（無水）マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ージビニルベンゼン共重合体及びスチレンースチレンスルホン酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

【0032】

ポリエステルとしては、ポリオールと、ポリカルボン酸、この酸無水物又はこの低級アルキル（アルキル基の炭素数1～4）エステルとの重縮合物などを使用できる。

重縮合反応には、公知の重縮合触媒等が使用できる。

ポリオールとしては、ジオール（11）及び3～6価又はそれ以上のポリオール（12）が用いられる。

ポリカルボン酸、この酸無水物又はこの低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸（13）、3～6価又はそれ以上のポリカルボン酸（14）、これらの酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルが用いられる。

【0033】

ジオール(11)としては、炭素数4～30のアルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール及び2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなど)；分子量50～10000のアルキレンエーテルグリコール(例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、分子量50～10000ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；炭素数6～24の脂環式ジオール(例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノールAなど)；炭素数15～30のビスフェノール(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；及び炭素数12～24のポリフェノール(例えば、カテコール、ハイドロキノン及びレゾルシン等)；分子量100～10000の上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物(付加モル数2～100)(例えば、1,4-シクロヘキサジメタノールのエチレンオキサイド10モル付加物等)；上記ビスフェノールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物(付加モル数2～100)(例えば、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物、ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド4モル付加物等)；重量平均分子量100～5000のポリラクトンジオール(例えば、ポリε-カプロラクトンジオール等)；重量平均分子量1000～20000のポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

これらのうち、アルキレングリコール及びビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物が好ましく、更に好ましくはビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物、及びこれとアルキレングリコールとの混合物である。

【0034】

3～6 価又はそれ以上のポリオール（12）としては、3～8 価又はそれ以上、炭素数 3～8 の脂肪族多価アルコール（例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン及びソルビトールなど）；炭素数 25～50 のトリスフェノール（例えば、トリスフェノール PA など）；重合度 3～50 のノボラック樹脂（例えば、フェノールノボラック及びクレゾールノボラックなど）；炭素数 6～30 のポリフェノール（例えば、ピロガロール、フロログルシノール及び 1, 2, 4-ベンゼントリオール等）；上記トリスフェノールのアルキレン（炭素数 2～4）オキサイド付加物（付加モル数 2～100）（例えば、トリスフェノール PA エチレンオキサイド 2 モル付加物、トリスフェノール PA エチレンオキサイド 4 モル付加物、トリスフェノール PA プロピレンオキサイド 2 モル付加物、トリスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物、トリスフェノール PA プロピレンオキサイド 4 モル付加物等）；上記ノボラック樹脂のアルキレン（炭素数 2～4）オキサイド付加物（付加モル数 2～100）（フェノールノボラックプロピレンオキサイド 2 モル付加物、フェノールノボラックエチレンオキサイド 4 モル付加物）；上記ポリフェノールのアルキレン（炭素数 2～4）オキサイド付加物（付加モル数 2～100）（ピロガロールエチレンオキサイド 4 モル付加物）；及び重合度 20～2000 のアクリルポリオール〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと他のビニルモノマー（例えばスチレン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等との共重合物など〕等が挙げられる。

これらのうち、脂肪族多価アルコール及びノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物が好ましく、更に好ましくはノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物である。

【0035】

ジカルボン酸（13）としては、炭素数 4～32 のアルカンジカルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸及びオクタデカンジカルボン酸など）；炭素数 4～32 のアルケンジカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びメサコン酸など）；炭素数 8～40 の分岐アルケンジカルボン酸〔

例えば、ダイマー酸、アルケニルコハク酸（ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸など）；炭素数12～40の分岐アルカンジカルボン酸〔例えば、アルキルコハク酸（デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など）；炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。

これらのうち、アルケンジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸が好ましく、更に好ましくは芳香族ジカルボン酸である。

【0036】

3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸（14）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（例えば、トリメリット酸及びピロメリット酸など）などが挙げられる。

尚、ジカルボン酸（13）又は3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸（14）の酸無水物としては、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物が挙げられる。又はこれらの低級アルキルエステルとしては、メチルエステル、エチルエステル及びイソプロピルエステルなどが挙げられる。

【0037】

ポリエステルとしては、ジオール、3～6価又はそれ以上のポリオール、ジカルボン酸、3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸及びこれらの混合物を任意の割合で使用できる。水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、2/1～1/1が好ましく、更に好ましくは1.5/1～1/1、特に好ましくは1.3/1～1.02/1である。すなわち、当量比[OH]/[COOH]の上限は2/1が好ましく、更に好ましくは1.5/1、特に好ましくは1.3/1であり、同様に下限は1/1が好ましく、特に好ましくは1.02/1である。

また、ポリエステル中のエステル基当量（エステル基1当量あたりの分子量）は、50～2000が好ましく、更に好ましくは60～1000、特に好ましくは70～500である。すなわち、ポリエステル中のエステル基当量の上限は2000が好ましく、更に好ましくは1000、特に好ましくは500であり、同

様に下限は50が好ましく、更に好ましくは60、特に好ましくは70である。

【0038】

ポリウレタンとしては、ポリイソシアネート(15)と活性水素含有化合物(β 1) {例えば、水、ジオール(11)、3~6価又はそれ以上のポリオール(12)、ジカルボン酸(13)、3~4価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)、ポリアミン(16)及びポリチオール(17)等}との重付加物などを使用できる。

重付加反応には、公知の重付加反応触媒等が使用できる。

【0039】

ポリイソシアネート(15)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビユーレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)及びこれらの2種以上の混合物等が用いられる。

【0040】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、1,3-又は1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアミノフェニルメタン[ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)又はその混合物との縮合生成物;ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物]のホスゲン化物:ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)]、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-又はp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0041】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、テ

トラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス (2-イソシアナトエチル) フマレート、ビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0042】

脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添TDI)、ビス (2-イソシアナトエチル) -4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート及びこれらの混合物などが挙げられる。

【0043】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-又はp-キシリレンジイソシアネート (XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 及びこれらの混合物などが挙げられる。

ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基及び／又はオキサゾリドン基を含有する変性物などが用いられ、例えば、変性MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI及びトリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDI及びこれらの混合物 [たとえば変性MDIとウレタン変性TDI (イソシアネート含有プレポリマー) との混合物] 等が挙げられる。

これらのうち、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート及び脂環式ポリイソシアネートが好ましく、更に好ましくはTDI、MDI、HDI、水添MDI及びIPDIである。

【0044】

ポリアミン（16）としては、炭素数2～18の脂肪族ポリアミン及び芳香族ポリアミン（炭素数6～20）等が使用できる。

炭素数2～18の脂肪族ポリアミンとしては、①脂肪族ポリアミン、②これらのアルキル（炭素数1～4）又はヒドロキシアルキル（炭素数2～4）置換体、③脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミン及び④芳香環含有脂肪族アミン（炭素数8～15）等が用いられる。

【0045】

①脂肪族ポリアミンとしては、炭素数2～12のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）及びポリアルキレン（炭素数2～6）ポリアミン〔ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミン等〕等が挙げられる。

【0046】

②これらのアルキル（炭素数1～4）又はヒドロキシアルキル（炭素数2～4）置換体としては、ジアルキル（炭素数1～3）アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2，5-ジメチル-2，5-ヘキサメチレンジアミン及びメチルイミノビスプロピルアミン等が挙げられる。

【0047】

③脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミンとしては、炭素数4～15の脂環式ポリアミン〔1，3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4，4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン（水添メチレンジアニリン）及び3，9-ビス（3-アミノプロピル）-2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン等〕及び炭素数4～15の複素環式ポリアミン〔ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1，4-ジアミノエチルピペラジン、1，4-ビス（2-アミノ-2-メチルプロピル）ピペラジン等〕等が挙げられる。

④芳香環含有脂肪族アミン（炭素数8～15）としては、キシリレンジアミン

及びテトラクロロ-p-キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0048】

芳香族ポリアミン（炭素数6～20）としては、①非置換芳香族ポリアミン、②核置換アルキル基〔メチル、エチル、n-又はi-プロピル及びブチル等の炭素数1～4のアルキル基〕を有する芳香族ポリアミン、③核置換電子吸引基（Cl、Br、I及びF等のハロゲン；メトキシ及びエトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミン及び④2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン等が使用できる。

【0049】

①非置換芳香族ポリアミンとしては、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-フェレンジアミン、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン（ポリフェニルポリメチレンポリアミン）、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3, 4-ジアミノフェニル）スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリアミン、ナフチレンジアミン及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0050】

②核置換アルキル基（メチル、エチル、n-又はi-プロピル及びブチル等の炭素数1～4のアルキル基）を有する芳香族ポリアミンとしては、例えば、2, 4-又は2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス（o-トルイジン）、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミ

ノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0051】

③核置換電子吸引基（塩素原子、臭素原子、沃素原子及びフッ素原子等のハロゲン；メトキシ及びエトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミンとしては、例えば、メチレンビス-*o*-クロロアニリン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、2-クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブロモ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロル-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジプロモ-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス（4-アミノ-3-クロロフェニル）オキシド、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）プロパン、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）スルホン、ビス（4-アミノ-3-メトキシフェ

ニル) デカン、ビス (4-アミノフェニル) スルフィド、ビス (4-アミノフェニル) テルリド、ビス (4-アミノフェニル) セレニド、ビス (4-アミノ-3-メトキシフェニル) ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス (2-ヨードアニリン)、4, 4'-メチレンビス (2-プロモアニリン)、4, 4'-メチレンビス (2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリン等が挙げられる。

【0052】

④2級アミノ基を有する芳香族ポリアミンとしては、上記①～③の芳香族ポリアミンの-NH₂の一部又は全部が-NH-R' (R' はアルキル基、例えば、メチル及びエチル等の炭素数1～4の低級アルキル基) で置き換ったもの〔例えば、4, 4'-ジ (メチルアミノ) ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど〕、ポリアミドポリアミン:ジカルボン酸 (ダイマー酸など) と過剰の (酸1モル当り2モル以上の) ポリアミン類 (上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど) との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミンなど、ポリエーテルポリアミン:ポリエーテルポリオール (ポリアルキレングリコールなど) のシアノエチル化物の水素化物等が挙げられる。

【0053】

ポリチオール (17) としては、炭素数2～24のジチオール及び3～6価又はそれ以上、炭素数5～30のポリチオール等が使用できる。

ジチオールとしては、例えば、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール及び1, 6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

ポリチオールとしては、例えば、カプキュア3800 (ジャパンエポキシレジン社製)、ポリビニルチオール等が挙げられる。

【0054】

活性水素含有化合物 (β1) のうち、水、ジオール (11)、ポリオール (12)、ジカルボン酸 (13) 及びポリアミン (16) が好ましく、更に好ましくは水、ジオール (11)、ポリオール (12) 及びポリアミン (16)、特に好ましくはジオール (11)、ポリオール (12) 及びポリアミン (16) である

【0055】

エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド(18)の開環重合物、ポリエポキシド(18)と活性水素含有化合物(β 1)との重付加物及びポリエポキシド(18)とジカルボン酸(13)又は3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)の酸無水物との硬化物などが使用できる。

開環重合反応、重付加反応及び硬化反応には、公知の触媒等が使用できる。

【0056】

ポリエポキシド(18)としては、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されないが、硬化物の機械的性質の観点等から、分子中にエポキシ基を2～6個有するものが好ましい。

ポリエポキシド(18)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、65～1000が好ましく、更に好ましくは70～500、特に好ましくは90～300である。すなわち、エポキシ当量の上限は1000が好ましく、更に好ましくは500、特に好ましくは300であり、同様に下限は65が好ましく、更に好ましくは70、特に好ましくは90である。エポキシ当量がこの範囲を超えると、架橋構造がルーズになりやすく硬化物の耐水性、耐薬品性及び機械的強度等の物性が悪くなりやすい傾向あり、一方、エポキシ当量がこの範囲未満のものは入手(合成を含む)しにくい傾向がある。

【0057】

ポリエポキシド(18)としては、芳香族ポリエポキシド、複素環含有ポリエポキシド、脂環族ポリエポキシド及び脂肪族ポリエポキシド等が用いられる。

芳香族ポリエポキシドとしては、多価フェノールグリシジルエーテル、多価フェノールグリシジレステル、グリシジル芳香族ポリアミン及びアミノフェノールのグリシジル化物等が用いられる。

【0058】

多価フェノールグリシジルエーテルとしては、例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノ

ールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタントトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチル-tre-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロオレンジグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0059】

多価フェノールグリシジルエステルとしては、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル及びテレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

グリシジル芳香族ポリアミンとしては、例えば、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン及びN, N, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。

更に、エポキシドとして、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネート又はジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、及びビスフェノールAのアルキレンオキシド（エチレンオキシド又はプロピレンオキシド2～20モル）付加物のジグリシジルエーテル体（例えば、ビスフェノールAEO4モル付加物のジグリシジルエーテル体等）も使用できる。

【0060】

複素環ポリエポキシドとしては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる。

脂環族ポリエポキシドとしては、例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモノンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2，3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエール、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノールボキシレート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン、ダイマー酸ジグリシジルエステル及び芳香族ポリエポキシドの核水添化物（例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテルの水添加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの水添加物等）が挙げられる。

【0061】

脂肪族ポリエポキシドとしては、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル、及びグリシジル脂肪族アミン等が用いられる。

脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、

ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0062】

多価脂肪酸のポリグリシジルエステルとしては、例えば、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート及びジグリシジルピメレート等が挙げられる。

グリシジル脂肪族アミンとしては、N, N, N', N' - テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラグリシジルエチレンジアミン等が挙げられる。

脂肪族ポリエポキシドには、ジグリシジルエーテル及びグリシジル (メタ) アクリレートの (共) 重合体も含まれる。

これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化合物及び芳香族系ポリエポキシ化合物である。本発明のポリエポキシドは、2 種以上併用しても差し支えない。

【0063】

樹脂 (a) は樹脂粒子 (B) を構成する樹脂であり、樹脂 (a) の数平均分子量 (Mn)、Tg、融点及びSP値は、樹脂粒子 (B) の用途によって好ましい範囲に適宜調整すればよい。

例えば、樹脂粒子 (B) をスラッシュ成形用樹脂及び粉体塗料として用いる場合、樹脂 (a) のMnは、2, 000～50万が好ましく、更に好ましくは2, 500～20万、特に好ましくは4000～10万である。

尚、上記及び以下においてMn及び重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される (THF溶媒、基準物質ポリスチレン)。

また、(a) が融点を有する場合、(a) の融点は0～250℃が好ましく、更に好ましくは35～200℃、特に好ましくは40～180℃である。

尚、上記及び以下において融点は、DSCにより測定されるものである (昇温速度20℃/分)。

【0064】

また、(a)のT_gは-60~100℃が好ましく、更に好ましくは-40~80℃、特に好ましくは-30~70℃である。

尚、上記及び以下においてT_gは、DSC（示差走査熱量測定、昇温速度20℃/分）から求められる。

また、(a)のSP値は、7~18が好ましく、更に好ましくは8~16、特に好ましくは9~14である。

尚、上記及び以下においてSP値は、Polymer Engineering and Science, February, 1974, Vol. 14, No. 2, 147~154頁に記載の方法により算出される。

【0065】

樹脂粒子(B)を液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スペーサー又は電子測定機の標準粒子として用いる場合、(a)のM_nは、1万~1,000万が好ましく、更に好ましくは1.5万~200万、特に好ましくは2万~100万である。

また、(a)が融点を有する場合、(a)の融点は50~300℃が好ましく、更に好ましくは80~250℃、特に好ましくは100~240℃である。

【0066】

また、(a)のT_gは0~250℃が好ましく、更に好ましくは20~200℃、特に好ましくは35~150℃である。

また、(a)のSP値は、8~18が好ましく、更に好ましくは9~16、特に好ましくは9.5~14である。

【0067】

樹脂粒子(B)を電子写真、静電記録及び静電印刷などに使用されるトナーとして用いる場合、(a)のM_nは、1,000~500万が好ましく、更に好ましくは2000~50万、特に好ましくは3000~10万である。

また、(a)が融点を有する樹脂である場合、(a)の融点は20~200℃が好ましく、更に好ましくは30~90℃、特に好ましくは40~80℃である

【0068】

また、(a)のT_gは20～200℃が好ましく、更に好ましくは30～90℃、特に好ましくは40～80℃である。

また、(a)のSP値は、8～16が好ましく、更に好ましくは8.5～16、特に好ましくは9～14である。

【0069】

樹脂粒子(A)は、樹脂(a)以外に、添加剤(T)(例えば、充填剤、着色剤、可塑剤、離型剤、帯荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、防腐剤等の各種添加剤等)を含有していてもよい。

添加剤(T)の含有量は、各種用途に応じて適宜添加することができるが、例えば、樹脂粒子(A)の重量に基づいて、0.01～200重量%が好ましく、更に好ましくは0.2～150重量%、特に好ましくは0.1～100重量%である。

充填剤としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素及び窒化ケイ素等が挙げられる。

【0070】

着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ペンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッ

ド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物等が使用できる。

【0071】

可塑剤(L)としては、何ら限定されないが、例えば、以下の(L1)～(L5)及びこれらの混合物等が用いられる。

(L1) 炭素数8～60のフタル酸エステル[例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル及びフタル酸ジイソデシル等]。

(L2) 炭素数6～60の脂肪族2塩基酸エステル[例えば、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル及びセバシン酸-2-エチルヘキシル等]。

【0072】

(L3) 炭素数10～70のトリメリット酸エステル [例えば、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル及びトリメリット酸トリオクチル等]。

(L4) 炭素数6～60のリン酸エステル [例えば、リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル及びリン酸トリクレジール等]。

(L5) 炭素数8～50の脂肪酸エステル [例えば、オレイン酸ブチル等]。
可塑剤のうち、(L1)、(L2)、(L3)及び(L4)が好ましく、更に好ましくは(L1)、(L2)及び(L4)、特に好ましくは(L1)及び(L4)である。

【0073】

離形剤としては、ワックス及び25℃の動粘度が30～100000cStのシリコーンオイル等が使用できる。

ワックスとしては、公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス (ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど) ; 長鎖炭化水素 (パラフィンワックス、サゾールワックスなど) ; カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル (カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど) ; ポリアルカノールエステル (トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど) ; ポリアルカン酸アミド (エチレンジアミンジベヘニルアミドなど) ; ポリアルキルアミド (トリメリット酸トリステアリルアミドなど) ; 及びジアルキルケトン (ジステアリルケトンなど) などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

【0074】

荷電制御剤としては、公知のものが全て使用でき、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩 (フッ素変

性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホ基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物等が挙げられる。

【0075】

樹脂粒子(A)中に添加剤(T)を添加する方法としては、特に制限はなく、例えば、後述する本発明の樹脂粒子の製造方法において、水性媒体中に混合してもよいし、予め樹脂(a)と(T)を混合した後、水性媒体中にその混合物を加えて分散させてもよい。

【0076】

樹脂粒子(A)中に着色剤を添加剤として加える場合、着色剤がカップリング剤(例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤等)で処理されてなる着色剤であってもよい。

特に着色剤がカーボンブラックである場合、アルミニウムカップリング剤で処理することが好ましい。

【0077】

カップリング剤で処理した着色剤を樹脂粒子(A)に含ませる方法としては、アルミニウムカップリング剤によって分散させた着色剤を含有してなる分散液を作製し、これを樹脂(a)と混合する方法等が挙げられる。

着色剤を含有してなる分散液の作製に際しては、まず、アルミニウムカップリング剤と着色剤を湿式混合するのが好ましい。着色剤の混合は、通常の混合、攪拌装置を使用して行う。具体的には、例えばアトライター、ボールミル、サンドミル、振動ミル等の粒状メディアを装備した適当な容器に着色剤、アルミニウムカップリング剤を投入し、攪拌する方法が使用でき、粒状メディアとしては、ステンレス鋼、炭素鋼等の鋼、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が好ましく用いられる。この際、容器中の温度を20℃～160℃、望ましくは20℃～100℃、更に望ましくは30℃から60℃の温度範囲に保つ。これらの攪拌装置により、着色剤の凝集を解き、着色剤の平均粒径が0.7 μm程度以下、好ましくは0.4 μm程度以下になるまで、着色剤を分散させ、攪拌負荷をかけて着色剤にアルミニウムカップリング剤を反応・吸着させることができる。次いで、着色剤分散液と結着樹脂等とを混合する際に、着色剤が凝集しないように、高速剪断等により再度分散させておくのが好ましい。分散は、各種ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、ウルトララックス、クレアミル等の高速羽根回転型や強制間隔通過型の高速剪断機構を備えた分散機により行うことができる。

【0078】

アルミニウムカップリング剤としては、着色剤とカップリングする化合物であれば特に制限はないが、例えば、アルキル（炭素数1～30）アセトアセテートアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）及びアルミニウム＝モノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート等が挙げられる。

アルミニウムカップリング剤の使用量は、樹脂（a）への着色剤の分散性の観点から、着色剤100重量部当たり0.1～100重量部が好ましく、更に好ましくは0.1～50重量部、特に好ましくは0.3～30重量部である。すなわち、使用量の上限は100重量部が好ましく、更に好ましくは50重量部、特に好ましくは30重量部であり、同様に下限は0.1重量部が好ましく、更に好ましくは0.1重量部、特に好ましくは0.3重量部である。

【0079】

樹脂粒子（A）を含有する水性分散体（I）の製造方法は、特に限定されない

が、例えば樹脂（a）の前駆体を水性媒体中で反応させる方法、樹脂（a）のデッドポリマーを製造して水性媒体に分散させる方法、及び樹脂（a）のデッドポリマーを水性媒体に分散させた状態で更に樹脂（a）の前駆体を反応させる方法等が例示できる。

【0080】

樹脂（a）の前駆体を水性媒体中で反応させる方法としては、以下の①及び②が挙げられる。

①ビニル樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、重合触媒存在下で懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法又は分散重合法等の重合反応により、樹脂粒子（A）の水性分散体を製造する方法。

【0081】

②ポリエステル、ポリウレタン及びエポキシ樹脂等の重付加樹脂あるいは縮合樹脂の場合において、樹脂（a）の前駆体（a0）又は（a0）の溶剤溶液を適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、その後に加熱したり、硬化剤（前駆体と反応し得る官能基を分子中に少なくとも2個有する化合物）を加えたりして硬化させて樹脂粒子（A）の水性分散体を製造する方法。

【0082】

樹脂（a）のデッドポリマーを製造して水性媒体に分散させる方法としては、以下の③～⑦が挙げられる。

③予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であってもよい。）により作成した樹脂（a）を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分級することによって樹脂粒子（A）を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

【0083】

④予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であってもよい）により作成した樹脂（a）の溶液を霧状に噴霧して、樹脂（a）の溶液から溶剤を除去することにより樹脂粒子（A）を得た後、該樹脂粒子（A）を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

【0084】

⑤予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び、縮合重合等のいずれの重合反応様式であってもよい）により作成した樹脂（a）の溶液に貧溶剤〔樹脂（a）を25℃で1重量%以上溶解しない溶剤〕を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂（a）の溶液を冷却することにより樹脂粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂粒子（A）を得た後、この樹脂粒子（A）を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

【0085】

⑥予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であってもよい）により作成した樹脂（a）の溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法。

【0086】

⑦予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であってもよい）により作成した樹脂（a）の溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化し、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法。

【0087】

上記①～⑦のうち、①、②、⑥、⑦及びこれらの併用が好ましく、更に好ましくは①、②、⑥及びこれらの併用、特に好ましくは②、⑥及びこれらの併用である。

【0088】

樹脂（a）の前駆体を水性媒体中で反応させてる方法について更に詳細に説明する。

樹脂（a）の前駆体（a0）としては化学反応により樹脂（a）になりうるものであれば特に限定されず、例えば、樹脂（a）がビニル樹脂である場合、上記のビニルモノマー（単独で用いても、混合して用いてもよい）及びこれらの溶液等が挙げられる。

【0089】

ビニルモノマーを前駆体（a0）として用いた場合、前駆体（a0）を反応さ

せて樹脂（a）にする方法としては、例えば、油溶性開始剤、モノマー及び必要により後述の溶剤（U）からなる油相を合成高分子分散剤（H）存在下、水中に分散懸濁させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法（いわゆる懸濁重合法）、モノマー及び必要により溶剤（U）からなる油相を乳化剤、水溶性開始剤を含む水中に乳化させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法（いわゆる乳化重合法）等が挙げられる。

【0090】

油溶性開始剤及び水溶性開始剤としては、パーオキサイド重合開始剤及びアゾ重合開始剤等が使用できる。また、パーオキサイド重合開始剤と還元剤とを併用してレドックス重合開始剤として使用することもできる。更には、これらのうちから2種以上を併用してもよい。

【0091】

パーオキサイド重合開始剤としては、油溶性パーオキサイド重合開始剤及び水溶性パーオキサイド重合開始剤等が用いられる。

油溶性パーオキサイド重合開始剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシビバレート、3,5,5-トリメチルヘキサノニルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、プロピオニトリルパーオキサイド、サクシニクアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソブチルジパーオキシフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジt-ブチ

ルパーオキシヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ピナンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド及びクメンパーオキサイド等が挙げられる。

【0092】

水溶性パーオキサイド重合開始剤としては、例えば、過酸化水素、過酢酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0093】

アゾ重合開始剤としては、油溶性アゾ重合開始剤及び水溶性アゾ重合開始剤等が使用できる。

油溶性アゾ重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサン1-カーボニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)及び2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。

【0094】

水溶性アゾ重合開始剤としては、例えば、アゾビスアミジノプロパン塩、アゾビスシアノバレリックアシッド(塩)及び2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等が挙げられる。

【0095】

レドックス重合開始剤としては、油溶性レドックス重合開始剤及び水溶性レドックス重合開始剤等が用いられる。

油溶性レドックス重合開始剤としては、例えば、ヒドロペルオキシド(*t*-ブチルヒドロキシペルオキシド、クメンヒドロキシペルオキシド等)、過酸化ジアルキル(過酸化ラウロイル等)及び過酸化ジアシル(過酸化ベンゾイル等)等の油溶性過酸化物と、第三アミン(トリエチルアミン、トリブチルアミン等

)、ナフテン酸塩、メルカプタン(メルカプトエタノール、ラウリルメルカプタン等)、有機金属化合物(トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素及びジエチル亜鉛等)等の油溶性還元剤とを併用するもの等が挙げられる。

【0096】

水溶性レドックス重合開始剤としては、過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、過酸化水素及びヒドロペルオキシド(treepチルヒドロキシペルオキシド、クメンヒドロキシペルオキシド等)等の水溶性過酸化物と、水溶性の無機もしくは有機還元剤(2価鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、アルコール、ジメチルアニリン等)とを併用するもの等が挙げられる。

【0097】

樹脂(a)が縮合樹脂(例えば、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びポリエステル)である場合、前駆体(a0)としては、後述の反応性基含有プレポリマー(α)と硬化剤(β)との組み合わせ等を用いることもできる。

ここで「反応性基」とは硬化剤(β)と反応可能な基のことをいう。

【0098】

この場合、前駆体(a0)を反応させて樹脂粒子(A)を形成する方法としては、以下の①～③等が例示できる。

①反応性基含有プレポリマー(α)、硬化剤(β)及び必要により溶剤(U)を含む油相を、水性媒体中に分散させ、加熱により反応性基含有プレポリマー(α)及び硬化剤(β)を反応させて樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)を形成させる方法。

【0099】

②反応性基含有プレポリマー(α)又はその溶液を水性媒体中に分散させ、ここに水溶性の硬化剤(β)を加え反応させて、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)を形成させる方法。

③反応性基含有プレポリマー(α)が水と反応して硬化するものである場合、反応性基含有プレポリマー(α)又はその溶液を水性媒体に分散させることで水と反応させて、(a)からなる樹脂粒子(A)を形成させる方法。

【0100】

反応性基含有プレポリマー (α) が有する反応性基と、硬化剤 (β) の組み合わせとしては、下記組合せ①及び組合せ②等が挙げられる。

組合せ①：活性水素含有基と反応可能な官能基を有する反応性基含有プレポリマー ($\alpha 1$) と、活性水素含有化合物 ($\beta 1$) とからなる組合せ。

組合せ②：活性水素含有基を有する反応性基含有プレポリマー ($\alpha 2$) と、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤 ($\beta 2$) とからなる組合せ。

これらのうち、水中での反応率の観点等から、①の組合せが好ましい。

【0101】

活性水素含有基と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物からなる基 {一般式 (2) で表される基} 及び酸ハライドからなる基 {一般式 (3) で表される基} 等が挙げられる。

【0102】

【化2】



【0103】

【化3】



Xは、ハロゲン（フッ素原子、塩素原子、臭素原子及び臭素原子等）を表す。

【0104】

これらのうち、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基及びエポキシ基が好ましく、更に好ましくはイソシアネート基及びブロック化イソシアネート基である。

尚、ブロック化イソシアネート基は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。

【0105】

ブロック化剤としては、公知のブロック化剤が使用でき、例えば、オキシム [アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム及びメチルエチルケトオキシム等] ; ラクタム [γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム及び γ -バレロラクタム等] ; 炭素数1~20の脂肪族アルコール [エタノール、メタノール及びオクタノール等] ; フェノール [フェノール、m-クレゾール、キシレノール及びノニルフェノール等] ; 活性メチレン化合物 [アセチルアセトン、マロン酸エチル及びアセト酢酸エチル等] ; 塩基性窒素含有化合物 [N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド及び2-メルカプトピリジン等] ; 及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

これらのうち、オキシムが好ましく、更に好ましくはメチルエチルケトオキシムである。

【0106】

反応性基含有プレポリマー (α) の骨格としては、ポリエーテル、ポリエステル、エポキシ樹脂及びポリウレタン等が使用できる。

これらのうち、ポリエステル、エポキシ樹脂及びポリウレタンが好ましく、更に好ましくはポリエステル及びポリウレタンである。

【0107】

ポリエーテルとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド及びポリテトラメチレンオキサイド等が挙げられる。

ポリエステルとしては、ジオール (11) とジカルボン酸 (13) の重縮合物、ポリラクトン (ϵ -カプロラクトンの開環重合物等) 等が挙げらる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール (ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等) とエピクロルヒドリンとの付加縮合物等が挙げられる。

ポリウレタンとしては、ジオール (11) とポリイソシアネート (15) の重付加物、及びポリエステルとポリイソシアネート (15) の重付加物等が挙げられる。

【0108】

ポリエステル、エポキシ樹脂又はポリウレタン等に反応性基を含有させる方法としては、特に制限はなく、例えば、以下の①及び②の方法が適用できる。

①ポリエステル、エポキシ樹脂又はポリウレタン等を構成する構成成分のうち、一つを過剰に用いることにより構成成分の反応性基を残存させる方法。

②ポリエステル、エポキシ樹脂又はポリウレタン等を構成する構成成分のうち、一つを過剰に用いることにより構成成分の官能基を残存させ、更に残存した官能基と反応可能な官能基（反応性基）を含有する化合物を反応させる方法。

【0109】

①の方法では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライドからなる基を含有するポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー及びイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー等が得られる。

【0110】

①の方法において、各構成成分の比率を例示すると、例えば、水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、アルコール成分（ジオール（11）及びポリオール（12）等）とカルボン酸成分（ジカルボン酸（13）及びポリカルボン酸（14）等）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]のモル比[OH]/[COOH]として、 $2/1 \sim 1/1$ が好ましく、更に好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、特に好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。すなわち、モル比[OH]/[COOH]の上限としては $2/1$ が好ましく、更に好ましくは $1.5/1$ 、特に好ましくは $1.3/1$ であり、同様に下限は $1/1$ が好ましく、特に好ましくは $1.02/1$ である。

カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライドからなる基を含有するポリエステルプレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー及びイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー等についても、構成成分の組成が変わるだけで好ましい比率は同様である。

【0111】

②の方法では、①の方法で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反

応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、酸無水物からなる基を2個以上有する化合物を反応させることで酸無水物からなる基を含有するプレポリマーが得られる。

【0112】

②の方法において、反応性基を有する化合物の使用量を例示すると、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、水酸基含有ポリエステルとポリイソシアネートとの比率は、イソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と水酸基 $[\text{OH}]$ のモル比 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ として、 $5/1 \sim 1/1$ が好ましく、更に好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、特に好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。すなわち、モル比 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ の上限としては $5/1$ が好ましく、更に好ましくは $4/1$ 、特に好ましくは $2.5/1$ であり、同様に下限は $1/1$ が好ましく、更に好ましくは $1.2/1$ 、特に好ましくは $1.5/1$ である。

他のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで好ましい比率は同様である。

【0113】

反応性基含有プレポリマー (α) 中に含有する反応性基の1分子当たり平均数は、 $1 \sim 3$ が好ましく、更に好ましくは $1.5 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.8 \sim 2.5$ 個である。この範囲であると、硬化剤 (β) と反応させて得られる樹脂 (α) の機械的強度が高くなりやすい。

【0114】

反応性基含有プレポリマー (α) の M_n は、 $500 \sim 30,000$ が好ましく、更に好ましくは $1,000 \sim 20,000$ 、特に好ましくは $2,000 \sim 10,000$ である。すなわち、 M_n の上限は $30,000$ が好ましく、更に好ましくは $20,000$ 、特に好ましくは $10,000$ であり、同様に下限は 500 が好ましく、更に好ましくは $1,000$ 、特に好ましくは $2,000$ である。

反応性基含有プレポリマー (α) の M_w は、 $1,000 \sim 50,000$ が好ま

しく、更に好ましくは2, 000~40, 000、特に好ましくは4, 000~20, 000である。すなわち、Mwの上限は50, 000が好ましく、更に好ましくは40, 000、特に好ましくは20, 000であり、同様に下限は1, 000が好ましく、更に好ましくは2, 000、特に好ましくは4, 000である。

【0115】

活性水素基含有化合物 (β 1) としては、上記に例示した、水、ジオール (11)、3~6価又はそれ以上のポリオール (12)、ジカルボン酸 (13)、3~4価又はそれ以上のポリカルボン酸 (14)、ポリアミン (16) 及びポリチオール (17) 等の他に、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン、及び脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリオール等が挙げられる。

【0116】

脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンとしては、ポリアミン (16) と炭素数3~8のケトン (例えば、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等) との脱水反応により得られるケチミン化合物、ポリアミン (16) と炭素数2~8のアルデヒド化合物 (例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) との脱水反応により得られるアルジミン化合物、並びにポリアミン (16) と炭素数3~8のケトン又は炭素数2~8のアルデヒドとからなるエナミン化合物又はオキサゾリジン化合物等が挙げられる。

【0117】

これらのうち、ブロック化されていてもよいポリアミン、ブロック化されていてもよいポリオール、及び水が好ましく、更に好ましくはブロック化されていてもよいポリアミン及び水、特に好ましくはポリアミン、ケチミン化合物及び水、最も好ましくは4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン及びこれらとケトンから得られるケチミン化合物、並びに水である。

【0118】

樹脂粒子 (A) を製造するする際に、必要により活性水素基含有化合物 (β 1

）と共に反応停止剤（ βs ）を用いることができる。反応停止剤を（ $\beta 1$ ）と一定の比率で併用することにより、樹脂粒子（A）を構成する樹脂（a）の分子量の調整が行いやすい。

【0119】

反応停止剤（ βs ）としては、炭素数1～40のモノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等）；炭素数3～40のモノアミンをブロックしたもの（ケチミン化合物等）；炭素数1～40のモノオール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール及びフェノール等）；炭素数2～40のモノメルカプタン（ブチルメルカプタン及びラウリルメルカプタン等）；炭素数5～40のモノイソシアネート（ブチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート及びフェニルイソシアネート等）；炭素数2～40のモノエポキシド（ブチルグリシジルエーテル等）等が挙げられる。

【0120】

上記の組合せ②（活性水素含有基を有する反応性基含有プレポリマー（ $\alpha 2$ ）と、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤（ $\beta 2$ ）という組合せ。）において、反応性基含有プレポリマー（ α ）が有する活性水素含有基としては、アミノ基、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、メルカプト基、カルボキシル基及びこれらが脱離可能な化合物（ケトン及びアルデヒド等）でブロック化された有機基（ケチミン含有基、アルジミン含有基、オキサゾリジン含有基、エナミン含有基、アセタール含有基、ケタール含有基、チオアセタール含有基及びチオケタール含有基等）等が挙げられる。

これらのうち、アミノ基、水酸基及びこれらの基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基が好ましく、更に好ましくは水酸基である。

【0121】

活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤（ $\beta 2$ ）としては、ポリイソシアネート（15）、ポリエポキシド（18）、ジカルボン酸（13）、ポリカルボン酸（14）、酸無水物からなる基を2個以上有する化合物及び酸ハライドからなる基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

これらのうち、ポリイソシアネート及びポリエポキシドが好ましく、更に好ましくはポリイソシアネートである。

【0122】

酸無水物からなる基を2個以上有する化合物としては、ピロメリット酸無水物及びポリ無水マレイン酸(共)重合体等が挙げられる。

酸ハライドからなる基を2個以上有する化合物としては、ジカルボン酸(13)又はポリカルボン酸(14)の酸ハライド(酸クロライド、酸ブロマイド及び酸アイオダイド等)等が挙げられる。

樹脂粒子(A)を製造する際に、必要により、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤(β 2)と共に反応停止剤(β s)を用いることができる。反応停止剤を(β 2)と一定の比率で併用することにより、樹脂粒子(A)を構成する樹脂(a)の分子量の調整が行いやすい。

【0123】

硬化剤(β)の使用量は、反応性基含有プレポリマー(α)中の反応性基の当量 $[\alpha]$ と、硬化剤(β)中の活性水素含有基の当量との比 $[\alpha]/[\beta]$ として、 $1/2 \sim 2/1$ が好ましく、更に好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、特に好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。すなわち、比 $[\alpha]/[\beta]$ の上限としては $2/1$ が好ましく、更に好ましくは $1.5/1$ 、特に好ましくは $1.2/1$ であり、同様に下限は $1/2$ が好ましく、更に好ましくは $1/1.5$ 、特に好ましくは $1/1.2$ である。

尚、硬化剤(β)が水である場合、水は2価の活性水素含有基を有する化合物として取り扱う。

【0124】

反応性基含有プレポリマー(α)と硬化剤(β)との反応時間は、プレポリマー(α)の有する反応性基の種類と硬化剤(β)との組み合わせによる反応性等により選択されるが、10分～40時間が好ましく、更に好ましくは30分～24時間、特に好ましくは30分～8時間である。

また、これらの反応温度は、0～150℃が好ましく、更に好ましくは50～120℃である。

また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的には、例えばイソシアネートと活性水素化合物の反応の場合には、ジブチルチンラウレート及びジオクチルチンラウレート等が挙げられる。

【0125】

水性分散体（I）を得るための前記①～⑦の方法における乳化剤及び分散剤としては、公知の界面活性剤（S）及び合成高分子分散剤（H）等を使用することができる。

界面活性剤（S）を使用する場合、この使用量は、（a）及び（a 0）の重量に基づいて、0.0001～50重量％が好ましく、更に好ましくは0.0005～0.4重量％、特に好ましくは0.001～0.3重量％である。

【0126】

合成高分子分散剤（H）を使用する場合、この使用量は、（a）及び（a 0）の重量に基づいて、0.005～0.6重量％が好ましく、さらに好ましくは0.01～0.4重量％、特に好ましくは0.02～0.3重量％である。

【0127】

更に、乳化又は分散の助剤として、可塑剤（L）等を併用することができる。

可塑剤（L）を使用する場合、この使用量は、（a）及び（a 0）の重量に基づいて、0.01～0.3重量％が好ましく、更に好ましくは0.02～0.25重量％、特に好ましくは0.03～0.2重量％である。

可塑剤（L）は、乳化分散の際に必要なに応じて水中に加えても、樹脂（a）中に加えてもよい。

【0128】

界面活性剤（S）としては、アニオン界面活性剤（S-1）、カチオン界面活性剤（S-2）、両性界面活性剤（S-3）及び非イオン界面活性剤（S-4）等が用いられる。尚、界面活性剤（S）は2種以上の界面活性剤を併用することができる。

【0129】

アニオン界面活性剤（S-1）としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等が用い

られる。

【0130】

カルボン酸又はこの塩としては、炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸又はその塩が使用でき、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸及びリシノール酸並びにヤシ油、パーム核油、米ぬか油及び牛脂などをケン化して得られる高級脂肪酸の混合物等が挙げられる。

この塩としては、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩（モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等）などの塩があげられる。

【0131】

硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩（炭素数8～18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩）、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩（炭素数8～18の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド1～10モル付加物の硫酸エステル塩）、硫酸化油（炭素数12～50の天然の不飽和油脂又は不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの）、硫酸化脂肪酸エステル（不飽和脂肪酸（炭素数6～40）の低級アルコール（炭素数1～8）エステルを硫酸化して中和したもの）及び硫酸化オレフィン（炭素数12～18のオレフィンを硫酸化して中和したもの）等が使用できる。

塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩（モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等）等が挙げられる。

【0132】

高級アルコール硫酸エステル塩としては、例えば、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、チーグラー触媒を用いて合成されたアルコール（例えば、商品名：ALFOL 1214：CONDEA社製）の硫酸エステル塩及びオキシソ法で合成されたアルコール（例えば、商品名：ドバノール23、25、45、ダイヤドール115-L、115H、135：三菱化学製

、商品名：トリデカノール：協和発酵製、商品名：オキシコール1213、1215、1415：日産化学製）の硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0133】

高級アルキルエーテル硫酸エステル塩としては、例えば、ラウリルアルコールエチレンオキサイド2モル付加物硫酸エステル塩及びオクチルアルコールエチレンオキサイド3モル付加物硫酸エステル塩等が挙げられる。

硫酸化油としては、例えば、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂及び羊脂などの硫酸化物の塩等が挙げられる。

硫酸化脂肪酸エステルとしては、例えば、オレイン酸ブチル及びリシノレイン酸ブチル等の硫酸化物の塩等が挙げられる。

硫酸化オレフィンとしては、例えば、商品名：ティーポール（シェル社製）等が挙げられる。

【0134】

カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数8～16の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩及び炭素数8～16の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド1～10モル付加物のカルボキシメチル化物の塩等が使用できる。

【0135】

脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール23のカルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩等が挙げられる。

【0136】

脂肪族アルコールのエチレンオキサイド1～10モル付加物のカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコールエチレンオキサイド3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールエチレンオキサイド4モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール23エチレンオキサイド3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩及びトリデカノールエチレン

オキサイド5モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。

【0137】

スルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、イゲボンT型及びその他芳香環含有化合物のスルホン酸塩等が使用できる。

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。

【0138】

アルキルナフタレンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。

スルホコハク酸ジエステル塩としては、例えば、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩などが挙げられる。

芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノ又はジスルホン酸塩及びスチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。

【0139】

リン酸エステル塩としては、高級アルコールリン酸エステル塩及び高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩等が使用できる。

高級アルコールリン酸エステル塩としては、例えば、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩及びラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩等が挙げられる。

高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩としては、例えば、オレイルアルコールエチレンオキサイド5モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩等が挙げられる。

【0140】

カチオン界面活性剤(S-2)としては、第4級アンモニウム塩型界面活性剤及びアミン塩型界面活性剤等が使用できる。

第4級アンモニウム塩型界面活性剤としては、炭素数3~40の3級アミンと4級化剤(例えば、メチルクロライド、メチルプロマイド、エチルクロライド、

ベンジルクロライド及びジメチル硫酸などのアルキル化剤並びにエチレンオキサイドなど)との反応等で得られ、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(塩化ベンザルコニウム)、セチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド及びステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

【0141】

アミン塩型界面活性剤としては、1～3級アミンを無機酸(例えば、塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸、リン酸及び過塩素酸など)又は有機酸(酢酸、ギ酸、蔞酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、炭素数2～24のアルキルリン酸、リンゴ酸及びクエン酸など)で中和すること等により得られる。

第1級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数8～40の脂肪族高級アミン(例えば、ラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン及び、ロジンアミンなどの高級アミン)の無機酸塩又は有機酸塩及び低級アミン(炭素数2～6)の高級脂肪酸(炭素数8～40、ステアリン酸、オレイン酸など)塩などが挙げられる。

【0142】

第2級アミン塩型界面活性剤としては、例えば炭素数4～40の脂肪族アミンのエチレンオキサイド付加物などの無機酸塩又は有機酸塩が挙げられる。

また、第3級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数4～40の脂肪族アミン(例えば、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなど)、脂肪族アミン(炭素数2～40)のエチレンオキサイド(2モル以上)付加物、炭素数6～40の脂環式アミン(例えば、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン及び1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセンなど)、炭素数5～30の含窒素ヘテロ環芳香族アミン(例えば、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール及び4, 4'-ジピ

リジルなど)の無機酸塩又は有機酸塩及びトリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなどの3級アミンの無機酸塩又は有機酸塩などが挙げられる。

【0143】

両性界面活性剤(S-3)としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤などが使用できる。

【0144】

カルボン酸塩型両性界面活性剤は、アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤及びイミダゾリン型両性界面活性剤などが用いられる。アミノ酸型両性界面活性剤は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を持っている両性界面活性剤であり、例えば、一般式(4)で示される化合物等が挙げられる。

【0145】

【化4】



[式中、Rは1価の炭化水素基；nは1又は2；mは1又は2；Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムカチオン、アミンカチオン、アルカノールアミンカチオンなどである。]

【0146】

一般式(4)で表される両面活性剤としては、例えば、アルキル(炭素数6～40)アミノプロピオン酸型両性界面活性剤(ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムなど)；アルキル(炭素数4～24)アミノ酢酸型両性界面活性剤(ラウリルアミノ酢酸ナトリウムなど)などが挙げられる。

【0147】

ペタイン型両性界面活性剤は、分子内に第4級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤であり、例えば、アルキル(炭素数6～40)ジメチルペタイン(ステアリルジメチルアミノ酢酸

ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなど）、炭素数6～40のアミドベタイン（ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインなど）、アルキル（炭素数6～40）ジヒドロキシアルキル（炭素数6～40）ベタイン（ラウリルジヒドロキシエチルベタインなど）などが挙げられる。

【0148】

イミダゾリン型両性界面活性剤としては、イミダゾリン環を有するカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤であり、例えば、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどが挙げられる。

【0149】

その他の両性界面活性剤として、例えば、ナトリウムラウロイルグリシン、ナトリウムラウリルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシン塩酸塩、ジオクチルジアミノエチルグリシン塩酸塩などのグリシン型両性界面活性剤；ペンタデシルスルホタウリンなどのスルホベタイン型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられる。

【0150】

非イオン界面活性剤（S-4）としては、アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤などが使用できる。

アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤は、炭素数8～40の高級アルコール、炭素数8～40の高級脂肪酸又は炭素数8～40のアルキルアミン等に直接アルキレンオキシド（炭素数2～20）を付加させるか、グリコールにアルキレンオキシドを付加させて得られるポリアルキレングリコールに高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコールに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物にアルキレンオキシドを付加させるか、高級脂肪酸アミドにアルキレンオキシドを付加させることにより得られる。

【0151】

アルキレンオキシドとしては、たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、エチレンオキサイド及びエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム又はブロック付加物である。

アルキレンオキサイドの付加モル数としては10～50モルが好ましく、該アルキレンオキサイドのうち50～100重量%がエチレンオキサイドであるものが好ましい。

【0152】

アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤としては、例えば、オキシアルキレンアルキルエーテル（アルキレンの炭素数2～24、アルキルの炭素数8～40）（例えば、オクチルアルコールエチレンオキサイド20モル付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド20モル付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物、オレイルアルコールエチレンオキサイド5モル付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド10モルプロピレンオキサイド20モルブロック付加物など）；ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル（アルキレンの炭素数2～24、高級脂肪酸の炭素数8～40）（例えば、ステアリル酸エチレンオキサイド10モル付加物、ラウリル酸エチレンオキサイド10モル付加物など）；ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル（アルキレンの炭素数2～24、多価アルコールの炭素数3～40、高級脂肪酸の炭素数8～40）（例えば、ポリエチレングリコール（重合度20）のラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコール（重合度20）のオレイン酸ジエステル、ポリエチレングリコール（重合度20）のステアリン酸ジエステルなど）；ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（アルキレンの炭素数2～24、アルキルの炭素数8～40）（例えば、ノニルフェノールエチレンオキサイド4モル付加物、ノニルフェノールエチレンオキサイド8モルプロピレンオキサイド20モルブロック付加物、オクチルフェノールエチレンオキサイド10モル付加物、ビスフェノールAエチレンオキサイド10モル付加物、ジノニルフェノールエチレンオキサイド20モル付加物、スチレン化フェノールエチレンオキサイド20モル付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル（アルキレンの炭素数2～24、アルキルの炭素数8～40）及び（例えば、ラウリルアミンエチレンオキサイド10モル付加物、ステアリルアミンエチレンオキサイド「

」モル付加物など) ; ポリオキシアルキレンアルカノールアミド (アルキレンの炭素数2~24、アミド (アシル部分) の炭素数8~24) (例えば、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド10モル付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのエチレンオキサイド20モル付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド10モル付加物など) が挙げられる。

【0153】

多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物、多価アルコールアルキルエーテル及び多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物等が使用できる。多価アルコールの炭素数としては3~24、脂肪酸の炭素数としては8~40、アルキレンオキサイドの炭素数としては2~24である。

【0154】

多価アルコール脂肪酸エステルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート及びショ糖モノステアレートなどが挙げられる。

【0155】

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、エチレングリコールモノオレートエチレンオキサイド10モル付加物、エチレングリコールモノステアレートエチレンオキサイド20モル付加物、トリメチロールプロパンモノステアレートエチレンオキサイド20モルプロピレンオキサイド10モルランダム付加物、ソルビタンモノラウレートエチレンオキサイド10モル付加物、ソルビタンモノステアレートエチレンオキサイド20モル付加物、ソルビタンジステアレートエチレンオキサイド20モル付加物及びソルビタンジラウレートエチレンオキサイド12モルプロピレンオキサイド24モルランダム付加物などが挙げられる。

【0156】

多価アルコールアルキルエーテルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド及びラウリルグリコシドなどが挙げられる。

【0157】

多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ソルビタンモノステアリルエーテルエチレンオキサイド10モル付加物、メチルグリコシドエチレンオキサイド20モルプロピレンオキサイド10モルランダム付加物、ラウリルグリコシドエチレンオキサイド10モル付加物及びステアリルグリコシドエチレンオキサイド20モルプロピレンオキサイド20モルランダム付加物などが挙げられる。

【0158】

合成高分子分散剤（H）としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン及び水溶性ポリウレタン（ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等）などが挙げられる。

【0159】

水性分散体（I）を得るための前記①～⑦の方法における溶剤（U）としては、芳香族炭化水素溶剤（例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びテトラリン等）；脂肪族又は脂環式炭化水素溶剤（例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ミネラルスピリット及びシクロヘキサン等）；ハロゲン溶剤（例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン及びパークロロエチレンなど）；エステル又はエステルエーテル溶剤（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート及びエチルセロソルブアセテートなど）；エーテル溶剤（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ及びプロピレングリコールモノメチルエーテルなど）；ケトン溶剤（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン及びシクロヘキサノンなど）；アルコール溶剤（例えば、

メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール及びベンジルアルコールなど) ; アミド溶剤 (例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドなど) ; スルホキシド溶剤 (例えば、ジメチルスルホキシドなど) ; 複素環式化合物溶剤 (例えば、*N*-メチルピロリドンなど) ; 及びこれらの2種以上の混合溶剤等が挙げられる。

【0160】

溶剤のうち、脱溶剤する際の除去容易性の観点等から、芳香族炭化水素溶剤、ハロゲン溶剤、エステル又はエステルエーテル溶剤、ケトン溶剤、アルコール溶剤が好ましく、更に好ましくはエステル又はエステルエーテル溶剤、ケトン溶剤及びアルコール溶剤である。

【0161】

可塑剤 (L) としては、何ら限定されず、前記の (L1) ~ (L5) 及びこれらの混合物等が用いられる。好ましい範囲も前記と同様である。

【0162】

樹脂 (a) 100重量部に対する水性媒体の使用量は、50~2000重量部が好ましく、更に好ましくは100~1000重量部、特に好ましくは100~500重量部である。この範囲未満では (a) の分散状態が悪くなる傾向があり、この範囲を超えると経済的に好ましくない傾向がある。

【0163】

尚、水性媒体としては、水を必須構成成分とする液体であれば制限なく使用でき、水、溶剤の水溶液、界面活性剤 (S) の水溶液、合成高分子分散剤 (H) の水溶液及びこれらの混合物等が用いることができる。

溶剤としては、例えば、上記の溶剤 (U) のうち、エステル又はエステルエーテル溶剤、エーテル溶剤、ケトン溶剤、アルコール溶剤、アミド溶剤、スルホキシド溶剤、複素環式化合物溶剤及びこれらの2種以上の混合溶剤等が挙げられる。

溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、水性媒体の重量に基づいて、5~80重量%が好ましく、更に好ましくは2~70重量%、特に好ましくは1~30重

量%である。すなわち、この場合、溶剤の含有量の上限は80重量%が好ましく、更に好ましくは70重量%、特に好ましくは30重量%であり、同様に下限は5重量%が好ましく、更に好ましくは2重量%、特に好ましくは1重量%である。

【0164】

界面活性剤(S)を使用する場合、この含有量は、水性媒体の重量に基づいて、0.001~0.3重量%が好ましく、更に好ましくは0.005~0.2重量%、特に好ましくは0.01~0.15重量%である。

【0165】

合成高分子分散剤(H)を使用する場合、この含有量は、水性媒体の重量に基づいて、0.0001~0.2重量%が好ましく、更に好ましくは0.0002~0.15重量%、特に好ましくは0.0005~0.1重量%である。

【0166】

樹脂(a)及び/又は前駆体(a0)を水性媒体に分散させる際、(a)及び(a0)は液体であることが好ましい。樹脂(a)及び(a0)が常温で固体である場合には、融点以上の高温下で液体の状態で分散させたり、(a)及び(a0)を前記溶剤(U)に溶解させた溶液を用いてもよい。

溶剤(U)を使用する場合、樹脂(a)及び前駆体(a0)の種類等によって異なるが、(a)又は(a0)とのSP値の差が3以下である溶剤が好ましい。

【0167】

樹脂(a)、前駆体(a0)及びこれらの溶剤溶液の粘度は、粒径均一性の観点から、10~5万mPa・sが好ましく、更に好ましくは100~3万mPa・s、特に好ましくは200~2万mPa・sである。

尚、上記及び以下において粘度は、ローター式粘度計(例えば、BL型粘度計、BM型粘度計、BH型粘度計、東京計器社製)を用いて、温度25℃で測定される値である。

【0168】

分散時の温度としては、0~150℃が好ましく、更に好ましくは5~98℃、特に好ましくは10~60℃である。尚、100℃を越える場合は加圧下での

温度を示す。

【0169】

本発明の樹脂粒子の製造方法は、上記の様にして得られた樹脂粒子（A）を含む分散体（I）に、増粘剤（V）を添加して増粘した水性分散体（II）に剪断力を加える工程と、該工程の後に減粘剤（E）を添加して水性分散体を減粘させる工程とを含むことを特徴とする。

【0170】

増粘剤（V）としては、水溶性天然高分子及び水溶性半合成高分子等が挙げられる。

水溶性天然高分子としては、例えば多糖類系天然高分子（プルラン、グアーガム、ローカストビーンガム、アラビアゴム及びデンプン等）及び動物系天然高分子（ゼラチン及びカゼイン等）が挙げられる。

水溶性半合成高分子としては、例えばセルロース系半合成高分子（メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースナトリウム等）、デンプン系半合成高分子（可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、メチルデンプン及びカチオン化デンプン等）及びアルギン酸系半合成高分子（アルギン酸塩、キチン及びキトサン等）が挙げられる。

【0171】

これらのうち、セルロース系半合成高分子が好ましく、更に好ましくはヒドロキシエチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースであり、特にカルボキシメチルセルロースである。

【0172】

増粘剤（V）の添加量は、（V）の種類にもよるが、水性分散体（I）の重量に基づき、0.0001～10重量%が好ましく、更に好ましくは0.001～5重量%、特に0.01～2%である。

増粘した水性分散体（II）の粘度は、300～100000mPa・sであることが好ましく、更に好ましくは1000～60000mPa・s、特に20

00~20000 mPa・sである。(II)の粘度がこの範囲にあることにより、剪断力を加えて樹脂粒子の形状を変形する際の時間を短縮することができ、また、変形後に球状に戻りにくく、変形後の形状が安定した分散体を得ることができる。

【0173】

水性分散体(II)に剪断力を加えて樹脂粒子(A)の形状を変形する方法は、特に限定されず、公知の方法が使用できる。

剪断力を加える際の装置としては、一般に攪拌機／又は分散機として市販されているものであれば特に限定されず使用でき、市販の商品名を示すと、例えば、ホモジナイザー(IKA社製)、ポリトロン(キネマティカ社製)及びTKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)等のバッチ式分散機；エバラマイルダー(在原製作所社製)、TKフィルミックス、TKパイプラインホモミキサー(特殊機化工業社製)、コロイドミル(神鋼パンテック社製)、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機(三井三池化工機社製)、キャピトロン(ユーロテック社製)及びファインフローミル(太平洋機工社製)等の連続式分散機；マイクロフルイダイザー(みずほ工業社製)、ナノマイザー(ナノマイザー社製)及びAPVガウリン(ガウリン社製)等の高圧分散機；膜分散機(冷化工業社製)等の膜分散機；パイプロミキサー(冷化工業社製)等の振動式分散機；並びに超音波ホモジナイザー(ブランソン社製)等の超音波分散機等が挙げられる。

【0174】

これらのうち、均一な剪断力を付与する観点で、APVガウリン、ホモジナイザー、TKオートホモミキサー、エバラマイルダー、TKフィルミックス及びTKパイプラインホモミキサーが好ましく、更に好ましくは、TKオートホモミキサー、エバラマイルダー、TKフィルミックス及びTKパイプラインホモミキサー、特に好ましくはTKオートホモミキサー、TKフィルミックス及びTKパイプラインホモミキサーである。

【0175】

剪断力を加える際の温度は特に限定されないが、樹脂粒子の変形容易性及び樹脂粒子の合着防止の観点から、0~60℃が好ましく、更に好ましくは5~50

℃、特に10～40℃である。

【0176】

剪断力を加える時間は剪断力を加える装置により異なり、特に限定されないが、樹脂粒子の変形容易性及び生産性の観点から、0.01秒～6時間が好ましく、更に好ましくは0.01秒～1時間、特に0.01秒～50分、最も好ましくは0.01秒～20分である。

【0177】

剪断力は、水性分散体（II）の粘度、剪断力を加える時間及びその際の温度により異なり、適宜選択することができるが、樹脂粒子の変形の容易性及び粒径制御の容易性の観点から、例えば前記に例示した剪断力を加える装置において、回転数10～50000rpmで剪断力を加えることが好ましく、更に好ましくは、100～20000rpm、特に好ましくは500～10000rpmである。

【0178】

剪断力を加えた後の減粘工程で添加する減粘剤（E）としては、酵素〔例えば α -グリカナーゼ（アミラーゼ、デキストラナーゼ及びプルラーゼ等）及び β -グリカナーゼ（セルラーゼ、 β -1, 3-グルカナーゼ及びキチナーゼ）〕が挙げられる。これらの酵素は、2種以上を併用することができる。

【0179】

（E）の添加量は、（V）の種類にもよるが、水性分散体（II）の重量に対して、生産性（減粘時間）及び生産コストの観点から、0.000001～1重量%が好ましく、更に好ましくは0.000005～0.1重量%、特に0.00001～0.01%である。

減粘した水性分散体の粘度は、200mPa・s以下であることが好ましく、更に好ましくは100mPa・s以下、特に40mPa・s以下である。（II）の粘度がこの範囲にあることにより、樹脂粒子（B）を得るまでの工程における取り扱い性及び必要により行われる後述の洗浄工程における洗浄性が良好である。

【0180】

減粘工程の温度は特に限定されないが、生産性及び減粘効果の観点から、5～40℃が好ましく、更に好ましくは10～35℃、特に20～30℃である。

【0181】

減粘工程の時間は特に限定されないが、生産性の観点から、3時間以下が好ましく、更に好ましくは1.5時間以下、特に20分以下である。

【0182】

水性分散体（I）の製造時に溶剤を使用した場合の溶剤除去の方法としては、例えば加熱による脱溶剤、減圧下での脱溶剤、水洗による脱溶剤及びこれらの組み合わせで脱溶剤を行う方法が例示できる。

【0183】

使用した増粘剤（V）、減粘剤（E）及び活性剤（S）が、樹脂粒子（B）を使用する用途で物性上悪影響を与える場合は、これらの添加剤を除去することが好ましい。

除去する方法としては、水性分散体を遠心分離器、スパクラフィルター及び／又はフィルタープレス等により固液分離し、得られた樹脂粒子に水を加えて同様に固液分離することを繰り返す方法等が挙げられる。

【0184】

上記製造方法によって得られる樹脂粒子（B）の水性分散液は、固液分離（必要に応じて水等を加え固液分離を繰り返す）した後、乾燥して水性媒体を除去することによって、本発明の樹脂粒子（B）を得ることができる。

【0185】

水性媒体を除去する方法としては、以下の①～③及びこれらの組合せの方法等が適用できる。

- ①水性分散体を減圧下又は常圧下で乾燥する方法。
- ②遠心分離器、スパクラフィルター及び／又はフィルタープレスなどにより固液分離し、得られた固体を乾燥する方法。
- ③水性分散体を凍結させて乾燥させる方法（いわゆる凍結乾燥）。

【0186】

上記①及び②の方法において、乾燥機としては、流動層式乾燥機、減圧乾燥機

及び循環乾燥機等公知の設備を用いて行うことができる。

また、必要に応じ、風力分級器又はふるい等を用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

【0187】

上記本発明の樹脂粒子の製造方法により得られた樹脂粒子（B）の体積平均粒径（ D_v ）は、 $0.1 \sim 300 \mu m$ が好ましく、更に好ましくは $0.5 \sim 250 \mu m$ 、特に好ましくは $1 \sim 200 \mu m$ である。 D_v がこの範囲であると、樹脂粒子（B）の（SF-1）が前記好ましい範囲となりやすい。

尚、体積平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置[例えば、商品名：LA-920（堀場製作所製）や商品名：マルチタイザーIII（コールター社製）]を用い測定できる。

【0188】

樹脂粒子（B）の粉体流動性を向上させたい場合には、樹脂粒子（B）のBET値比表面積が $0.5 \sim 5.0 m^2/g$ であるのが好ましい。

尚、BET比表面積は、比表面積計（例えば、商品名：QUANTASORB、ユアサイオニクス社製）を用いて測定（測定ガス： $He/Kr = 99.9/0.1 vol\%$ 、検量ガス：窒素）することができる。

【0189】

同様に粉体流動性の観点から、樹脂粒子（B）の表面平均中心線粗さ（ R_a ）が $0.01 \sim 0.8 \mu m$ であるのが好ましい。

尚、（ R_a ）は、粗さ曲線とその中心線との偏差の絶対値を算術平均した値を意味し、例えば、走査型プローブ顕微鏡システム（例えば、東陽テクニカ製）で測定することができる。

【0190】

本発明の樹脂粒子（B）は、塗料用添加剤、コーティング剤用添加剤、粉体塗料、化粧品用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナー、ホットメルト接着剤、並びにその他成形材料等として最適である。

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

<製造例1>

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、ポリカプロラクトンジオール (M_n 2000) 787部、ポリエーテルジオール (M_n 4000、EO含量50重量%、PO含量50重量%) 800部を仕込み、120℃で減圧脱水した。脱水後の水分は0.05%であった。60℃まで冷却後、HDI 55.5部、水添MDI 65.5部及びジブチル錫ジラウレート 0.6部を投入し、80℃で5時間反応を行い、合成高分子分散剤(1)を得た。

合成高分子分散剤(1) 1部及び水200部を混合・攪拌し、乳白色の分散液(1)を得た。

【0191】**<製造例2>**

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、ヒドロキシル価が56のポリカプロラクトンジオール [「プラクセルL220AL」、ダイセル化学工業社製] 2000部を投入し、110℃に加熱して3mmHgの減圧下で1時間脱水を行った。続いてIPDIを457部を投入し、110℃で10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(1)を得た。

ウレタンプレポリマー(1)のNCO含量は3.6%であった。

【0192】**<製造例3>**

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、エチレンジアミン50部とMIBK 50部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、ケチミン化合物[硬化剤1]を得た。

【0193】**<実施例1>**

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、スチレン化フェノールポリエチレンオキシド付加物 (エレミノールHB-12、三洋化成工業社製) 48部とビ

スフェノールAジグリシジルエーテル（エピコート828、油化シェル社製）241部を投入し均一に溶解させた。

次いで、攪拌下で反応容器に水を滴下した。水を31部投入したところで、反応容器内容物が乳化して乳白色となった。更に水を236部滴下し、分散体を得た。

この分散体を加熱して73℃まで昇温した後、エチレンジアミン20部及び水446部の混合溶液を反応容器内の温度を73℃に維持しながら2時間かけて滴下した。

滴下後、73℃で4時間、90℃で4時間反応・熟成して水性分散体（X1-1）を得た。

【0194】

（X1-1）100部に、カルボキシメチルセルロース（セロゲンHH、第一工業製薬社製）を3部添加し、ホモジナイザー（IKA社製）を用いて、回転数1000回転で、25℃で10分間攪拌して分散体（X1-2）を得た。分散体（X1-2）の粘度は3300mPa・sであった。更に、アミラーゼ0.02部を添加し、25℃で3分間攪拌して分散体（X1-3）を得た。（X1-3）の粘度は50mPa・sであった。

（X1-3）103部を遠心分離し、更に水50部を加えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、35℃で1時間乾燥して樹脂粒子（Y-1）を得た。（Y1）の物性値を表1に示す。

【0195】

<実施例2>

ビーカー内にウレタンプレポリマー（1）140部と硬化剤（1）5部とを混合しておき、分散液（1）265部を添加した後、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学製）を使用し、回転数9000rpmで、25℃で1分間混合し水性分散体（X2-1）を得た。

（X2-1）100部に、カルボキシメチルセルロース（セロゲンF-3H、第一工業製薬社製）1部を添加し25℃で10分間攪拌し、分散体（X2-2）を得た。（X2-2）の粘度は5600mPa・sであった。TKホモミキサー

(特殊機化工業社製) を使用して、回転数 3000 rpm で、25℃で10分間攪拌を行った。

更に、セルラーゼ (セルラーゼ AP3、天野エイザイム社製) 0.01部を添加し25℃で5分間攪拌し、分散体 (X2-3) を得た。(X2-3) の粘度は 20 mPa・s であった。

(X2-3) 100部を遠心分離し、更に水40部を加えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、35℃で1時間乾燥して樹脂粒子 (Y-2) を得た。(Y-2) の物性値を表1に示す。

【0196】

<実施例3>

ビーカー内に [プレポリマー1] 140部、[硬化剤1] 5部及び酢酸エチル 50部を混合しておき、水465部及びドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩3部を添加した後、TKホモミキサー (特殊機化製) を使用し、回転数 12000 rpm で25℃で1分間混合し、水性分散体 (X3-1) を得た。

(X3-1) 100部に、カルボキシメチルセルロース (セロゲンHH、第一工業製薬社製) 2部を添加し、TKホモミキサーにて回転数 2500 rpm で、25℃で8分間攪拌を行い、分散体 (X3-2) を得た。(X3-2) の粘度は 4900 mPa・s であった。更に、セルラーゼ (セルクラスト、ノボザイムズジャパン製) 0.05部を添加して25℃で5分間攪拌し、(X3-3) を得た。(X3-3) の粘度は 40 mPa・s であった。

(X3-3) 100部を遠心分離し、更に水60部を加えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、35℃で1時間乾燥して樹脂粒子 (Y-3) を得た。(Y-3) の物性値を表1に示す。

【0197】

<比較例1>

ビーカー内にウレタンプレポリマー (1) 150部と硬化剤 (1) 6部とを混合しておき、分散液 (1) 250部を添加した後、室温下、ウルトラディスパーサー (ヤマト科学製) を使用し、回転数 9000 rpm、25℃で20分間混合して水性分散体 (HX1-1) を得た。

(H X 1 - 1) 1 0 0 部を遠心分離し、更に水 4 0 部を加えて遠心分離して固液分離する工程を 2 回繰り返した後、3 5℃で 1 時間乾燥して樹脂粒子 (H Y - 1) を得た。(H Y - 1) の物性値を表 1 に示す。

【 0 1 9 8 】

< 比較例 2 >

ビーカー内にプレポリマー (1) 1 5 0 部、硬化剤 (1) 6 部及び酢酸エチル 4 0 部を混合しておき、分散液 (1) 4 5 7 部を添加した後、TK ホモミキサー (特殊機化製) を使用し、回転数 1 2 0 0 0 r p m、2 5℃で 2 0 分間混合して水性分散体 (H X 2 - 1) を得た。

(H X 2 - 1) 1 0 0 部を遠心分離し、更に水 4 0 部を加えて遠心分離して固液分離する工程を 2 回繰り返した後、3 5℃で 1 時間乾燥して樹脂粒子 (H Y - 2) を得た。(H Y - 2) の物性値を表 1 に示す。

【 0 1 9 9 】

【表 1】

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
樹脂粒子名	(Y-1)	(Y-2)	(Y-3)	(HY-1)	(HY-2)
形状係数 S F - 1	171	185	189	116	118
樹脂粒子の体積平均粒径 (μm)	89	7.3	6.4	7.4	7.1
表面平均中心線粗さ	0.55	0.19	0.22	0.63	0.21
B E T 比表面積 (m ² /g)	2.3	3.5	3.9	2.4	4.1

【 0 2 0 0 】

【発明の効果】

1. 本発明の樹脂粒子の製造方法は、樹脂粒子の形状を変形する時間を短縮でき、変形後の形状安定性に優れるという特徴を有する。また、水性媒体中での方法であるので、従来の製法に比べ、極めて安全である。

2. 本発明の製造方法により得られる樹脂粒子は、真球状ではなく (紡錘形状又は棒状であり)、表面積が極めて大きい。更に、粒径が均一である。また、粉体流動性、保存安定性に優れる。

従って、本発明の樹脂粒子は、以下のような効果を発揮する。

本発明の樹脂粒子の形状が紡錘状又は棒状 (S F - 1 が 1 3 0 ~ 3 0 0) であ

るため、溶剤又は水性媒体の分散体にすると著しいチクソトロピー性を示す。よって、塗料、コーティング剤の流動性の改良剤として有用である。

また、塗膜形成時には樹脂粒子の長径方向に揃った配列をとる。よって、塗膜形成時のフクレ現象の抑制、艶、光沢の向上効果を示す。

また、口紅、ファウンデーション等の化粧品に配合した場合には、皮膚へ塗布する際に滑らかな感触を与える。

更に、トナーとして用いた場合には、クリーニングブレードでのクリーニング性が良好となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 真球状ではなく（紡錘形状又は棒状であり）、表面積が大きい樹脂粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 樹脂粒子（A）を含有する水性分散体（I）に増粘剤（V）を添加して増粘した水性分散体（I I）に剪断力を加える工程と、該工程の後に減粘剤（E）を添加して水性分散体を減粘させる工程とを含むことを特徴とする樹脂粒子の製造方法及び本製造方法により得られる樹脂粒子（B）である。

【選択図】 なし

特願 2002-176485

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 7日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社